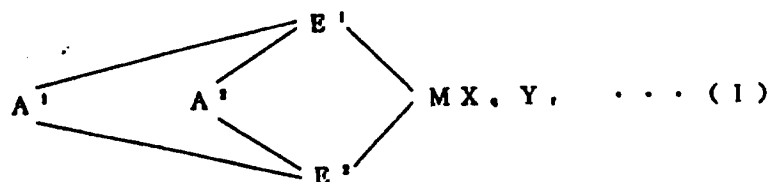




特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C07F 17/00, 7/00, 7/28, C07C 13/62, 1/28, 1/32, C08F 4/642, 10/00, C07B 61/00, B01J 31/16	A1	(11) 国際公開番号 WO96/30380 (43) 国際公開日 1996年10月3日(03.10.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00858 (22) 国際出願日 1996年3月29日(29.03.96) (30) 優先権データ 特願平7/74170 1995年3月30日(30.03.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 柏村 孝(KASHIWAMURA, Takashi)(JP/JP) 藪ノ内伸浩(YABUNOUCHI, Nobuhiro)(JP/JP) 渡辺正美(WATANABE, Masami)(JP/JP) 谷 徳行(TANI, Noriyuki)(JP/JP) 岡本卓治(OKAMOTO, Takuji)(JP/JP) 横田清彦(YOKOTA, Kiyohiko)(JP/JP) 神澤 貢(KANZAWA, Mitsugu)(JP/JP) 井上哲也(INOUE, Tetsuya)(JP/JP) 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)		(74) 代理人 弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号 神谷町アネックス4階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : TRANSITION METAL COMPOUND, POLYMERIZATION CATALYST FOR OLEFINS, AND PROCESS FOR PRODUCING OLEFINIC POLYMERS (54) 発明の名称 遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法 <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;">$A^1 \quad B^1 \quad A^2 \quad B^2 \quad M X, Y, (I)$</p> </div> (57) Abstract A novel double-bridged transition metal compound of general formula (I), wherein M is a metal element selected from among Group 3 to 10 metal elements and lanthanoid metal elements of the periodic table; E ¹ and E ² are each cyclopentadienyl, indenyl or the like and are bridged through A ¹ and A ² ; A ¹ and A ² are each a hydrocarbon bridging group having at least one carbon atom; X is a σ-bonding ligand; and Y is a Lewis base; double bridged biscyclopentadienyl and bisindenyl derivatives useful in the preparation of the above transition metal compound; a process for the preparation thereof; a polymerization catalyst for olefins comprising the transition metal compound; and a process for producing an olefinic polymer using the catalyst. The above polymerization catalyst exhibits high activity and copolymerizability, and can efficiently give olefinic polymers having a uniform composition and a narrow molecular weight distribution.		

一般式 (I)



で表される新規二重架橋型遷移金属化合物、これに用いられる二重架橋型ビスシクロペンタジエニル及びビスインデニル誘導体、その製造方法、該遷移金属化合物を用いたオレフィン重合用触媒、並びにこの触媒を用いたオレフィン系重合体の製造方法が開示されている。

本発明のオレフィン重合触媒は、高活性及び共重合性を有し、該触媒を用いることにより、組成が均一で狭い分子量分布を有するオレフィン系重合体が効率よく得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

[illegible]

明細書

遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法

技術分野

本発明は遷移金属化合物、これに用いられる二重架橋型ビスシクロペンタジエニル及びビスインデニル誘導体、その製造方法、該遷移金属化合物を用いたオレフィン重合用触媒、並びにこの触媒を用いたオレフィン系重合体及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、オレフィン重合用触媒の成分として有用な新規な二重架橋型遷移金属化合物、この遷移金属化合物の配位子として有用な特定の二重架橋型ビスシクロペンタジエニル及びビスインデニル誘導体、二重架橋型ビスインデニル誘導体を効率よく製造する方法、並びに該遷移金属化合物を含有し、均一組成で狭い分子量分布のオレフィン系重合体を与える高活性で共重合性に優れる重合用触媒、この重合用触媒を用いて得られるオレフィン系重合体や共重合体、及びこれらのオレフィン系重合体を効率よく製造する方法に関するものである。

背景技術

従来、高活性可溶系オレフィン重合用触媒としては、遷移金属化合物とアルミノキサンとの組合わせからなるものが知られている（特開昭58-19309号公報、特開昭60-217209号公報）。また、可溶系オレフィン重合用触媒の活性種としては、カチオン種が有用であることが報告されている〔J. Am. Chem. Soc. の第81巻、第81ページ（1959年）、第82巻、第195

3 ページ (1960年)、第 1 0 7 巻、第 7 2 1 9 ページ (1985年))。また、この活性種を単離し、オレフィン重合に適用した例としては、[J. A m. C h e m. S o c. の第 1 0 8 巻、第 7 4 1 0 ページ (1986年)]、特表平 1 - 5 0 2 6 3 6 号公報、特開平 3 - 1 3 9 5 0 4 号公報、ヨーロッパ公開特許第 4 6 8 6 5 1 号などを挙げることができ、さらにこの活性種に有機アルミニウム化合物を併用した例として、特開平 3 - 2 0 7 7 0 4 号公報、国際特許公開 9 2 - 1 7 2 3 号などを、また - S O₂ R 基を含む配位子をもつ遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物とからなるオレフィン重合用触媒の例としてヨーロッパ公開特許第 5 1 9 7 4 6 号などを挙げることができる。

しかしながら、これらはオレフィン重合用としての触媒活性、共重合性あるいは得られる重合体の組成の均一性や分子量分布などについては、必ずしも満足しうるものではなかった。

一方、二重架橋型メタロセン錯体については、「Organometallics」第 1 2 巻、第 1 9 3 1 ページ (1993 年) に、ジメチルシリレン二重架橋型メタロセン錯体によるプロピレンの重合例が記載されているが、アイソタクチックポリプロピレンを得るためには、該メタロセン錯体のメソ体とラセミ体の分離が必要である上、触媒自体の熱安定性にも問題があった。

また、エチレン架橋基による二重架橋型メタロセン錯体については、「Organometallics」第 1 3 巻、第 3 8 6 8 ~ 3 8 7 2 ページ (1994 年) に示されているが、この場合、配位子として用いられるシクロペンタジエニル基には、架橋基以外の置換基を有さず、しかもその合成ルートでは、インデニル基などの置換シクロペンタジエニル構造のものを得ることはできない。

発明の開示

本発明は、このような状況下で、（１）オレフィン重合用触媒の成分として有用な新規な二重架橋型遷移金属化合物（二重架橋型メタロセン錯体）、（２）該遷移金属化合物の配位子として用いられる二重架橋型ビスシクロペンタジエニル及びビスインデニル誘導体、（３）二重架橋型ビスインデニル誘導体を効率よく製造する方法、（４）均一組成で狭い分子量分布をもつオレフィン系重合体を与える、共重合性に優れた高活性な重合用触媒、及び（５）ラセミ体とメソ体の分割を必要とせずに高立体規則性オレフィン系重合体を製造する触媒を効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

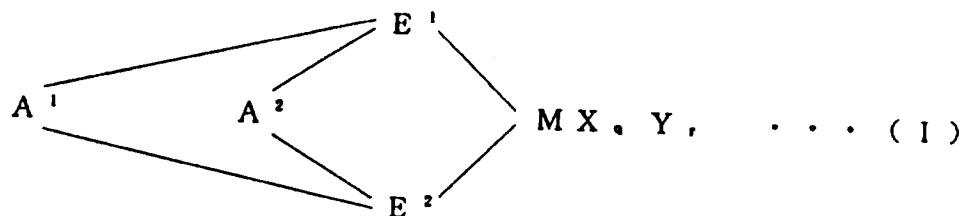
本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造の新規な二重架橋型遷移金属化合物がオレフィン重合用触媒成分として有用であること、また特定の二重架橋型ビスシクロペンタジエニル及びビスインデニル誘導体が前記遷移金属化合物の配位子として有用であること、そして二重架橋型ビスインデニル誘導体は特定のプロセスにより効率よく製造しうることを見出した。

さらに、本発明者らは、該二重架橋型遷移金属化合物と活性化助触媒、例えば該遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物と、場合により有機アルミニウム化合物とを含有する重合用触媒が高活性を有し、かつ共重合性に優れ、均一組成で狭い分子量分布をもつオレフィン系単独重合体や共重合体を効率よく与えることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

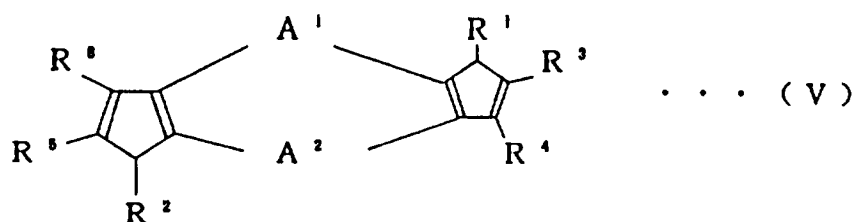
(1) 一般式 (I)



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A¹及びA²はそれぞれ炭素数1以上の炭化水素基からなる架橋基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。〕

で表される遷移金属化合物、

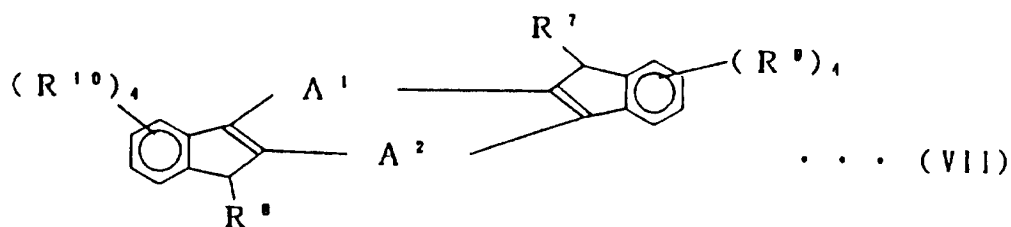
(2) 一般式 (V)



〔式中、 A^1 及び A^2 は上記と同じであり、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子ではない。 $R^1 \sim R^6$ はたがいにより同一でも異なってもよく、また隣接する基同士がたがいにより結合して環を形成していてもよい。但し、二重結合の位置は 2 記記載のものに限定されるものではない。〕

で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体、

(3) 一般式 (VII)

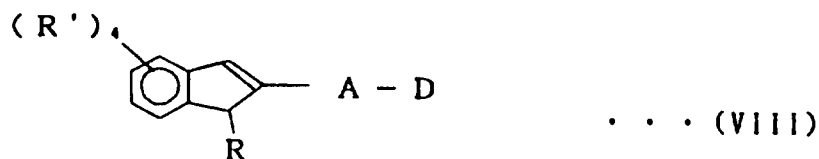


〔式中、 A^1 及び A^2 は上記と同じであり、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示し、それらはたがいにより同一でも異なってもよく、また隣接する基同士がたがいにより結合して環を形成していてもよい。四つの R^1 は同一でも異なってもよく、四つの R^{10} は同一でも異な

ていてもよい。但し、二重結合の位置は上記記載のものに限定されるものではない。]

で表される二重架橋型ビスインデニル誘導体、

(4) 一般式 (VIII)



[式中、RはR⁷又はR⁸、R'はR⁹又はR¹⁰、AはA¹又はA²であり、R⁷～R¹⁰、A¹及びA²は上記と同じである。但し、二重結合の位置は上記記載のものに限定されるものではない。]で表される化合物に塩基を反応させ、カップリング反応させること特徴とする上記一般式 (VII) で表される二重架橋型ビスインデニル誘導体の製造方法、

(5) 上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物及び活性化助触媒を含有することを特徴とするオレフィン重合用触媒、

(6) (A) 上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物及び (B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を含有することを特徴とするオレフィン重合用触媒、

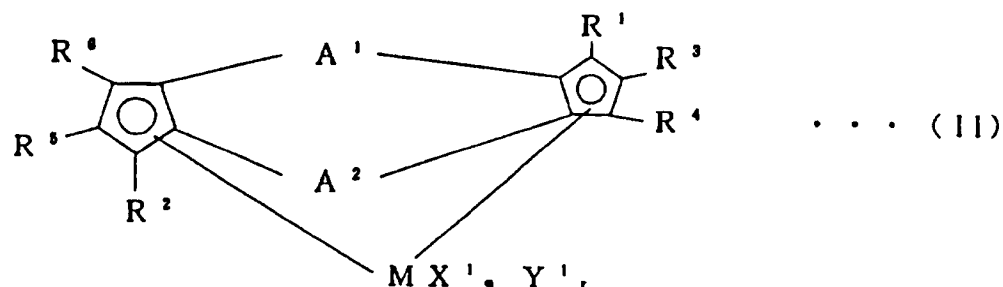
(7) (A) 上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、(B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び (C) 有機アルミニウム化合物を含有することを特徴とするオレフィン重合用触媒、

(8) 上記 (5) ～ (7) のオレフィン重合用触媒の存在下、オレフィン類と他のオレフィン類及び／又は他の単量体とを共重合させ

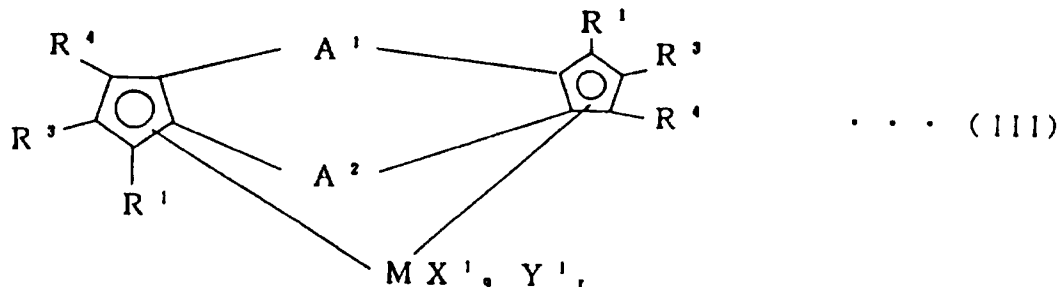
ることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法、を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の好ましい態様は、(10) 上記一般式(I)で表される遷移金属化合物が、一般式(II)



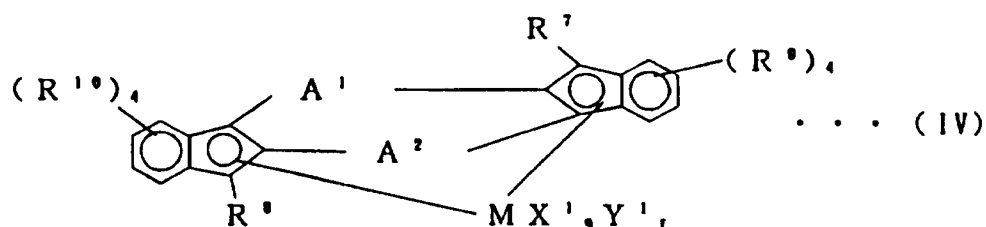
特に一般式(III)



〔式中、M、A¹、A²、R¹、R²、R³、R⁴、q及びrは上記と同じであり、X¹はσ結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合、複数のX¹は同じでも異なってもよく、他のX¹又はY¹と架橋していてもよい。Y¹はルイス塩基を示し、Y¹が複数ある場合、複数のY¹は同じでも異なってもよく、他のY¹又はX¹と架橋していてもよい。〕

で表される構造を有するもの、

(11) 上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物が、一般式 (IV)

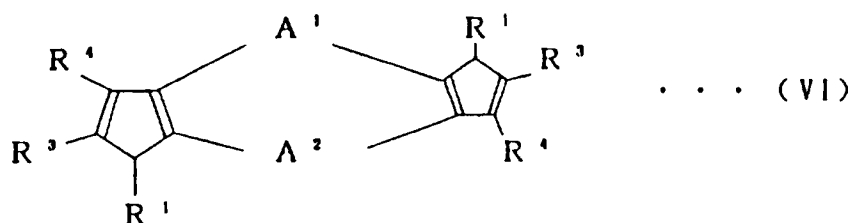


[式中、M, A¹, A², R⁷ ~ R¹⁰, X¹, Y¹, q 及び r は上記と同じである。]

で表される構造を有するもの、

及び

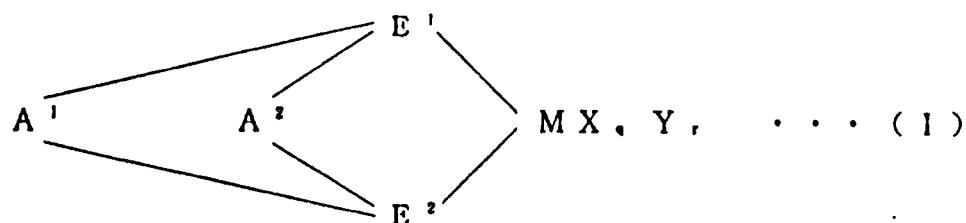
(12) 上記一般式 (V) で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体が、一般式 (VI)



[式中、A¹, A², R¹, R³, R⁴ は上記と同じである。但し、二重結合の位置は上記記載のものに限定されるものではない。]

で表される構造を有するものである。

本発明の遷移金属化合物は、一般式 (I)



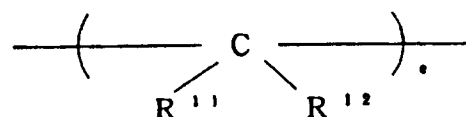
で表される構造を有する二重架橋型の新規な化合物である。

上記一般式 (I) において、M は周期律表第 3 ～ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性などの点からチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。E¹ 及び E² はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 (—N<)、ホスフィド基 (—P<)、炭化水素基 (>CR—, >C<) 及び珪素含有基 (>SiR—, >Si<) (但し、R は水素または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である) の中から選ばれた配位子を示し、A¹ 及び A² を介して架橋構造を形成している。また、E¹ 及び E² はたがいに同一でも異なってもよい。この E¹ 及び E² としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

また、X は σ 結合性の配位子を示し、X が複数ある場合、複数の X は同じでも異なってもよく、他の X, E¹, E² 又は Y と架橋していてもよい。該 X の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 6

～20のアリールオキシ基，炭素数1～20のアミド基，炭素数1～20の珪素含有基，炭素数1～20のホスフィド基，炭素数1～20のスルフィド基，炭素数1～20のアシル基などが挙げられる。一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているいてもよく、他のYや E^1 、 E^2 又はXと架橋しているてもよい。該Yのルイス塩基の具体例としては、アミン類，エーテル類，ホスフィン類，チオエーテル類などを挙げるができる。

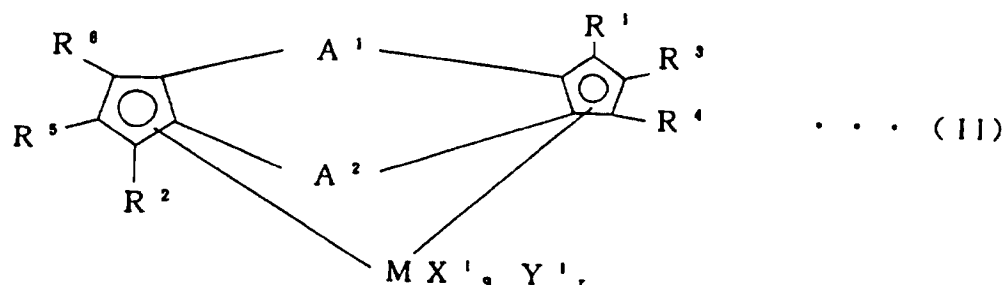
次に、 A^1 及び A^2 はそれぞれ炭素数1以上の炭化水素基からなる架橋基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているてもよい。このような架橋基としては、例えば一般式



(R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なっているてもよく、またたがいに結合して環構造を形成しているてもよい。 e は1～4の整数を示す。)

で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基，エチレン基，エチリデン基，プロピリデン基，イソプロピリデン基，シクロヘキシリデン基，1，2-シクロヘキシレン基，ビニリデン基($CH_2=C=$)などを挙げるができる。これらの中で、メチレン基，エチレン基及びイソプロピリデン基が好適である。 q は1～5の整数で $[(Mの原子価)-2]$ を示し、 r は0～3の整数を示す。

この一般式（I）で表される遷移金属化合物において、 E^1 及び E^2 が置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基である場合、 A^1 及び A^2 の架橋基の結合は、 $(1, 1')$ $(2, 2')$ に二重架橋型があってもよく、 $(1, 2')$ $(2, 1')$ 二重架橋型であってもよい。このような一般式（I）で表される遷移金属化合物の中では、一般式（II）



で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式（II）において、 M 、 A^1 、 A^2 、 q 及び r は上記と同じである。 X^1 は σ 結合性の配位子を示し、 X^1 が複数ある場合、複数の X^1 は同じでも異なってもよく、他の X^1 又は Y^1 と架橋していてもよい。この X^1 の具体例としては、一般式（I）の X の説明で例示したものと同一ものを挙げるができる。 Y^1 はルイス塩基を示し、 Y^1 が複数ある場合、複数の Y^1 は同じでも異なってもよく、他の Y^1 又は X^1 と架橋していてもよい。この Y^1 の具体例としては、一般式（I）の Y の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、

$R^1 \sim R^6$ はたがいによりでも異なってもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子が(1, 1')(2, 2')二重架橋型及び(1, 2')(2, 1')二重架橋型のいずれであってもよい。

本発明の一般式(1)で表される遷移金属化合物〔一般式(II), (III), (IV)で表される遷移金属化合物及び他の遷移金属化合物〕の具体例としては、(1, 1'-エチレン)(2, 2'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-メチレン)(2, 2'-メチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン)(2, 1'-メチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピリデン)(2, 2'-イソプロピリデン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデン)(2, 1'-イソプロピリデン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン)(2, 2'-エチレン)-ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン)(2, 2'-エチレン)-ビス(4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン)(2, 2'-エチレン)-ビス(4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロ

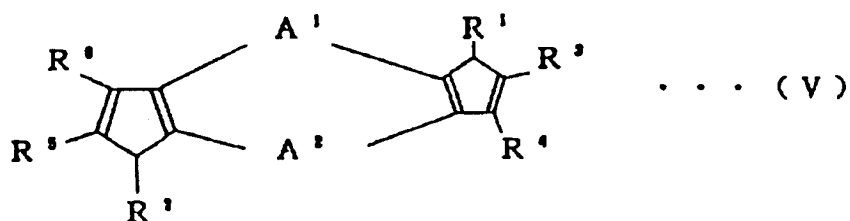
リド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4 - イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (5, 6 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (5, 6 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (4, 7 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4, 7 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (3 - メチル - 4 - イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (3 - メチル - 4 - イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (5, 6 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (5, 6 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - エチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -

ーメチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - メチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - メチレン) - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - メチレン) (2, 2' - メチレン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - イソプロピリデン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - プロピリデン) (2, 2' - プロピリデン) (3 - メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - メチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - エチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - メチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - メチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (

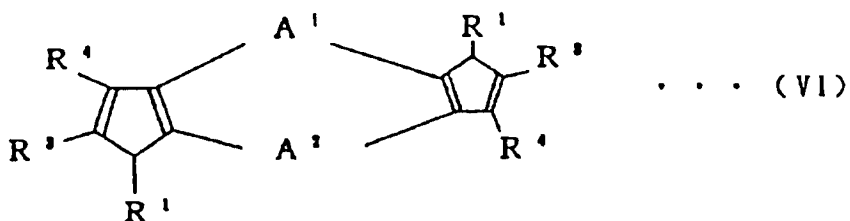
2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - メチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - メチレン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - イソプロピリデン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - イソプロピリデン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3, 4 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (3, 4

ージメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'ーメチレン) (2, 1'ーイソプロピリデン)ービス (3, 4ージメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'ーイソプロピリデン) (2, 1'ーイソプロピリデン)ービス (3, 4ージメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろんこれらに限定されるものではない。また、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。

本発明はまた、前記一般式 (II) で表される遷移金属化合物の配位子として用いられる、一般式 (V)

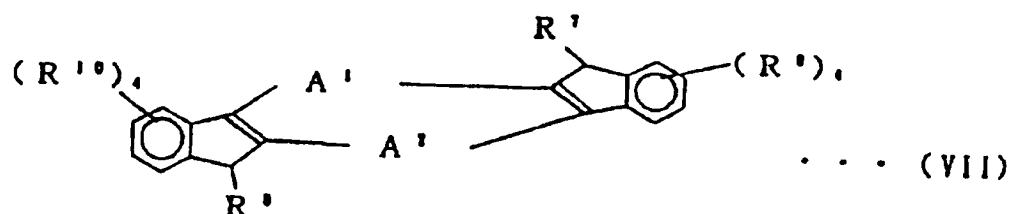


で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体、及び一般式 (III) で表される遷移金属化合物の配位子として用いられる、一般式 (VI)



[式中、A¹, A², R¹ ~ R⁴ は上記と同じである。但し二重結

合の位置は上記記載のものに限定されるものではない]
 で表される (1, 2') (2, 1') 二重架橋型ビスシクロペンタ
 ジエニル誘導体、及び一般式 (IV) で表される遷移金属化合物の配
 位子として用いられる一般式 (VII)



〔式中、A¹, A², R⁷ ~ R¹⁰, は上記と同じである。但し二重
 結合の位置は上記記載のものに限定されるものではない〕
 で表される (1, 2') (2, 1') 二重架橋型ビスインデニル誘
 導体をも提供するものである。

次に、前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物の配位子とし
 て用いられる化合物〔一般式 (V), (VI), (VII) で表される二重
 架橋型化合物及び他の二重架橋型化合物〕の具体例としては、(1,
 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (インデン),
 (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (インデン),
 (1, 1' - メチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (イン
 デン), (1, 2' - メチレン) (2, 1' - メチレン) - ビス (イン
 デン), (1, 1' - イソプロピリデン) (2, 2' - イソプ
 ロピリデン) - ビス (インデン), (1, 2' - イソプロピリデン)
 (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (インデン), (1, 1'
 ' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (3 - メチルインデ
 ン), (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (3
 - メチルインデン), (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレ

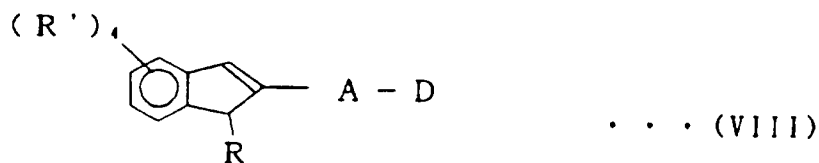
ン) - ビス (4, 5 - ベンゾインデン), (1, 2' - エチレン)
(2, 1' - エチレン) - ビス (4, 5 - ベンゾインデン), (1
, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (4 - イソプロ
ピルインデン), (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン)
- ビス (4 - イソプロピルインデン), (1, 1' - エチレン) (2
, 2' - エチレン) - ビス (5, 6 - ジメチルインデン), (1
, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (5, 6 - ジメ
チルインデン), (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン)
- ビス (4, 7 - ジイソプロピルインデン), (1, 2' - エチレ
ン) (2, 1' - エチレン) - ビス (4, 7 - ジイソプロピルイン
デン), (1, 1' - エチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (4
- フェニルインデン), (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エ
チレン) - ビス (4 - フェニルインデン), (1, 1' - エチレン
) (2, 2' - エチレン) - ビス (3 - メチル - 4 - イソプロピル
インデン), (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビ
ス (3 - メチル - 4 - イソプロピルインデン), (1, 1' - エチ
レン) (2, 2' - エチレン) - ビス (5, 6 - ベンゾインデン)
, (1, 2' - エチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (5, 6
- ベンゾインデン), (1, 1' - エチレン) (2, 2' - イソプロ
ピリデン) - ビス (インデン), (1, 2' - エチレン) (2,
1' - イソプロピリデン) - ビス (インデン), (1, 1' - イソ
プロピリデン) (2, 2' - エチレン) - ビス (インデン), (1
, 2' - メチレン) (2, 1' - エチレン) - ビス (インデン),
(1, 1' - メチレン) (2, 2' - エチレン) - ビス (インデン)
, (1, 1' - エチレン) (2, 2' - メチレン) - ビス (イン
デン), (1, 1' - メチレン) (2, 2' - イソプロピリデン)

ービス（インデン），（１，２′－メチレン）（２，１′－イソプロピリデン）ービス（インデン），（１，１′－イソプロピリデン）（２，２′－メチレン）ービス（インデン），（１，１′－メチレン）（２，２′－メチレン）（３－メチルシクロペンタジエン）（シクロペンタジエン），（１，１′－プロピリデン）（２，２′－プロピリデン）（３－メチルシクロペンタジエン）（シクロペンタジエン），（１，１′－イソプロピリデン）（２，２′－イソプロピリデン）（３－メチルシクロペンタジエン）（シクロペンタジエン），（１，１′－エチレン）（２，２′－メチレン）ービス（３－メチルシクロペンタジエン），（１，１′－メチレン）（２，２′－エチレン）ービス（３－メチルシクロペンタジエン），（１，１′－イソプロピリデン）（２，２′－エチレン）ービス（３－メチルシクロペンタジエン），（１，１′－エチレン）（２，２′－イソプロピリデン）ービス（３－メチルシクロペンタジエン），（１，１′－メチレン）（２，２′－メチレン）ービス（３－メチルシクロペンタジエン），（１，１′－メチレン）（２，２′－イソプロピリデン）ービス（３－メチルシクロペンタジエン），（１，１′－イソプロピリデン）（２，２′－イソプロピリデン）ービス（３－メチルシクロペンタジエン），（１，１′－エチレン）（２，２′－メチレン）ービス（３，４－ジメチルシクロペンタジエン），（１，１′－エチレン）（２，２′－イソプロピリデン）ービス（３，４－ジメチルシクロペンタジエン），（１，１′－メチレン）（２，２′－メチレン）ービス（３，４－ジメチルシクロペンタジエン），（１，１′－メチレン）（２，２′－イソプロピリデン）ービス（３，４－ジメチルシクロペンタジエン），（１，１′－イソプロピリデン）（２，２′－イソプロピリデン）ービス（

3, 4-ジメチルシクロペンタジエン), (1, 2'-エチレン)
 (2, 1'-メチレン)-ビス(3-メチルシクロペンタジエン)
 , (1, 2'-エチレン)(2, 1'-イソプロピリデン)-ビス
 (3-メチルシクロペンタジエン), (1, 2'-メチレン)(2
 , 1'-メチレン)-ビス(3-メチルシクロペンタジエン), (1
 , 2'-メチレン)(2, 1'-イソプロピリデン)-ビス(3
 -メチルシクロペンタジエン), (1, 2'-イソプロピリデン)
 (2, 1'-イソプロピリデン)-ビス(3-メチルシクロペンタ
 ジエン), (1, 2'-エチレン)(2, 1'-メチレン)-ビス
 (3, 4-ジメチルシクロペンタジエン), (1, 2'-エチレン
)(2, 1'-イソプロピリデン)-ビス(3, 4-ジメチルシク
 ロペンタジエン), (1, 2'-メチレン)(2, 1'-メチレン
)-ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエン), (1, 2'-
 メチレン)(2, 1'-イソプロピリデン)-ビス(3, 4-ジメ
 チルシクロペンタジエン), (1, 2'-イソプロピリデン)(2
 , 1'-イソプロピリデン)-ビス(3, 4-ジメチルシクロペン
 タジエン)などを挙げることができる。

さらに、本発明は、上記一般式(VII)で表される二重架橋型ビス
 インデニル誘導体の製造方法をも提供するものである。

この製造方法について説明すると、一般式(VIII)



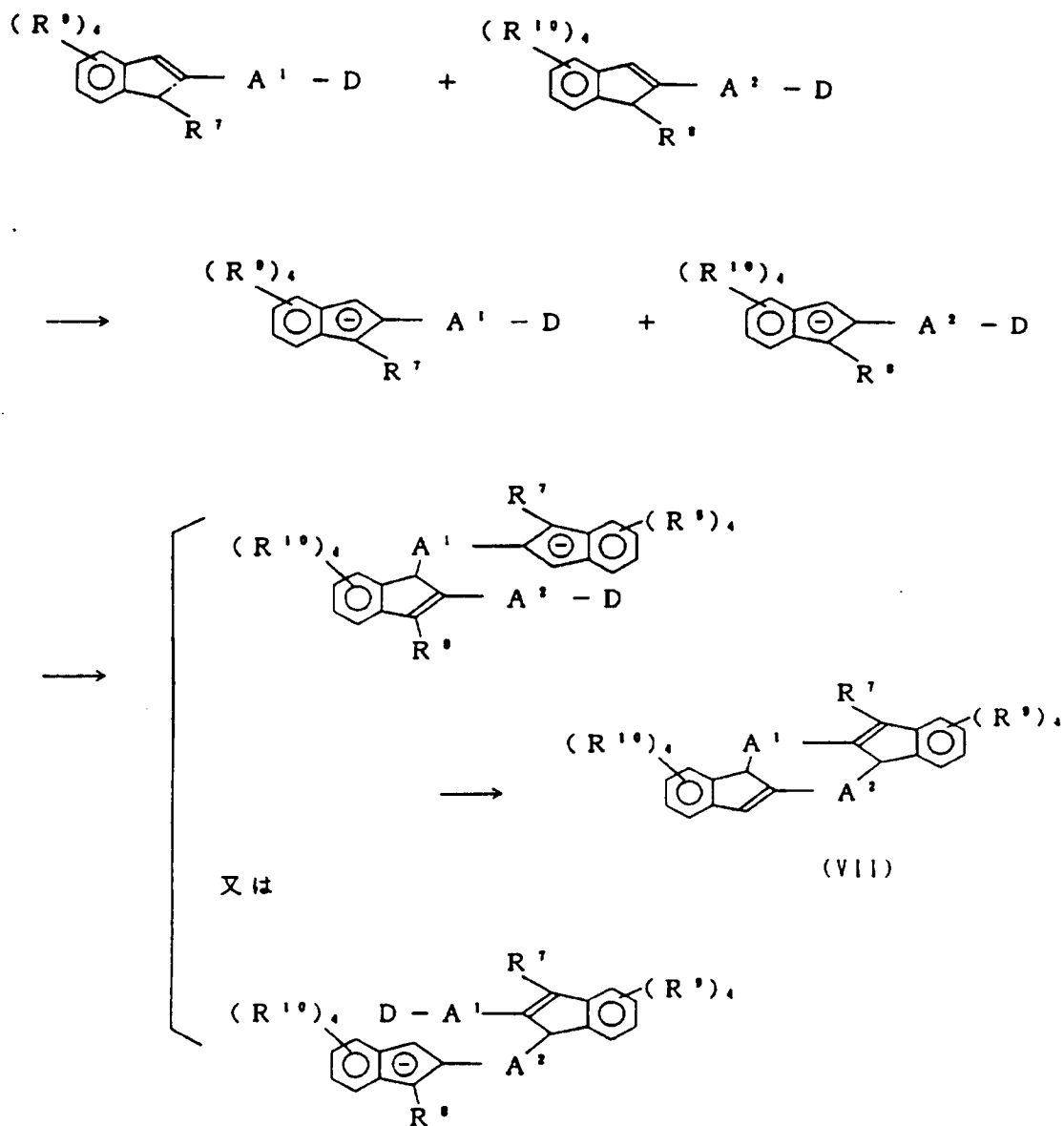
〔式中、RはR⁷又はR⁸、R'はR⁹又はR¹⁰、AはA¹又はA²であり、R⁷～R¹⁰、A¹及びA²は上記と同じである。Dはハ

ロゲン原子，トシル基，メシチル基，プロシル基などの脱離基を示す。但し、二重結合の位置は上記記載のものに限定されるものではない。]

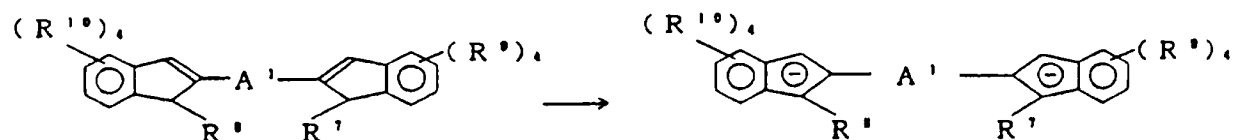
で表される化合物に、適当な溶媒、例えばジエチルエーテル；ジイソプロピルエーテル；ジ-*n*-ブチルエーテル；1，2-ジメトキシエタン；1，2-ジエトキシエタン；テトラヒドロフランなどのエーテル類、*n*-ブタン；*n*-ヘキサン；*n*-オクタン；トルエン；キシレンなどの炭化水素類などの中において、塩基、例えばリチウムジイソプロピルアミドなどのリチウム塩やトリエチルアミンなどのアミン類などを、-80～100℃程度、好ましくは-80～30℃の範囲の温度で反応させ、カップリング反応させることにより、一般式(VII)で表される(1，2') (2，1')二重架橋型ビスインデニル誘導体を得られる。

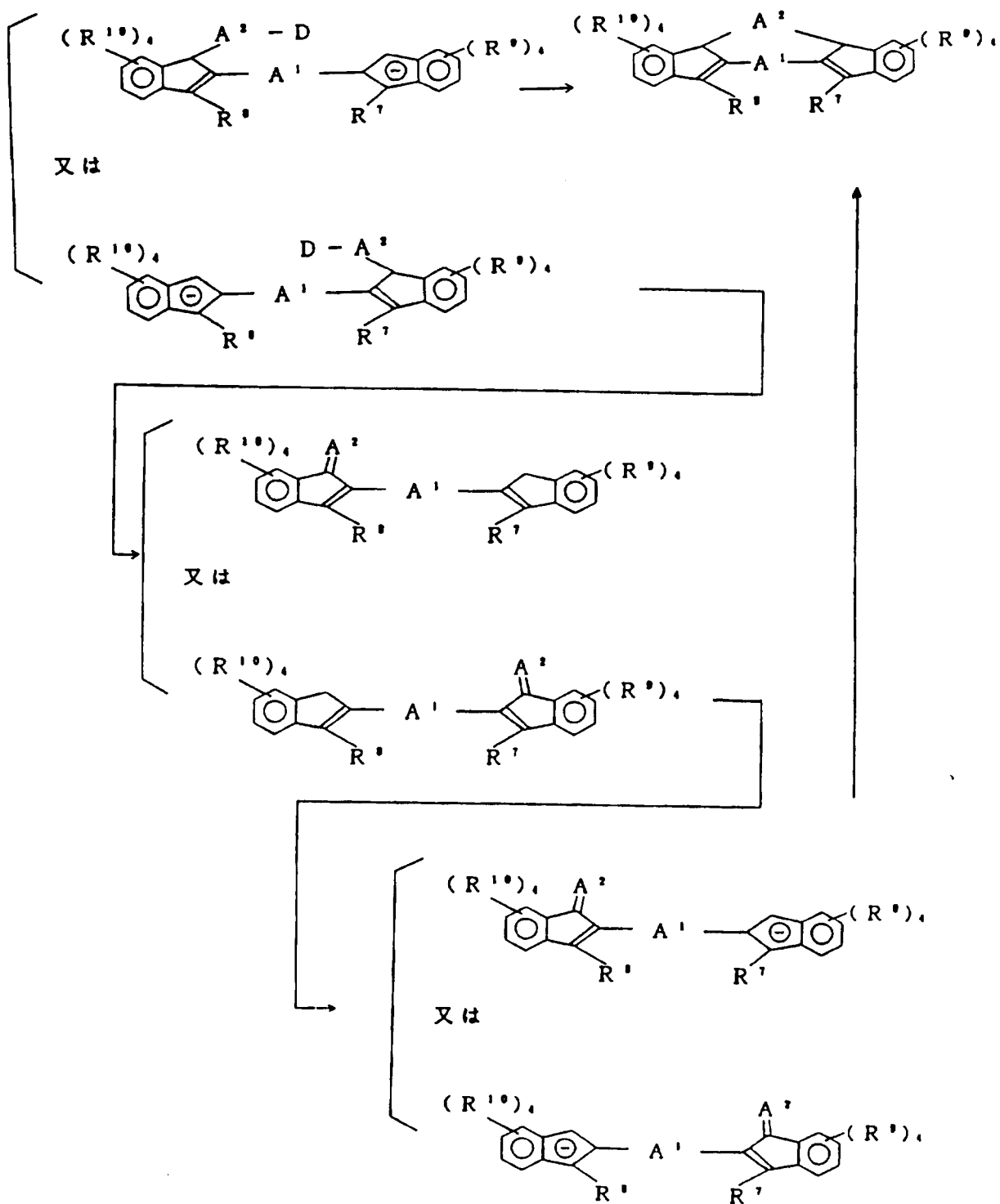
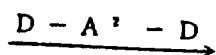
この反応において、一般式(VII)におけるA¹とA²とが異なるものを製造する場合には、上記一般式(VIII)の化合物において、Aが異なる二種を用い、カップリング反応させればよい。

上記反応を反応式で示すと以下のとおりである。



なお、(1, 1') (2, 2') 二重架橋型ビスインデニル誘導体は次に示す反応式に従い製造することができる。





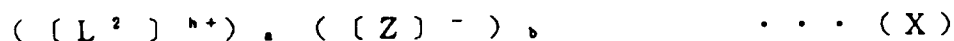
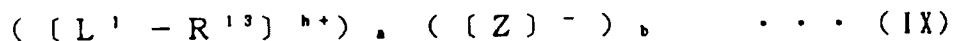
本発明のオレフィン重合用触媒は、(A) 前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と活性化助触媒、例えば (B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び場合により (C) 有機アルミニウム化合物を含有する触媒である。

この重合用触媒において、(A) 成分として用いられる一般式 (I) で表される遷移金属化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の重合用触媒においては、(A) 成分と活性化助触媒が用いられる。活性化助触媒としては特に制限はないが、例えば (B) 成分として (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物が用いられる。

この (B) 成分としては、(B-1) (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、(B-2) アルミノキサンまたは (B-3) ルイス酸を、重合活性が高く、触媒コストを低減できる点から好ましく挙げることができる。

上記 (B-1) 成分としては、前記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成するイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、特に効率的に重合活性点を形成できるなどの点から、次の一般式 (IX), (X)



(ただし、 L^2 は M^2 , $R^{14}R^{15}M^3, R^{16}$, C 又は $R^{17}M^3$ である。)

[(IX), (X) 式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^{-}$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^{-}$ 又は $[Z^2]^{-}$ 、ここで $[Z^1]^{-}$ は複数の基が

元素に結合したアニオンすなわち $[M^1 G^1 G^2 \cdots G^f]$ (ここで、 M^1 は周期律表第 5 ～ 15 族元素、好ましくは周期律表第 13 ～ 15 族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 40 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 6 ～ 20 のアリーロキシ基、炭素数 7 ～ 40 のアルキルアリール基、炭素数 7 ～ 40 のアリールアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン置換炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数 2 ～ 20 のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち 2 つ以上が環を形成していてもよい。 f は $\{(\text{中心金属 } M^1 \text{ の原子価}) + 1\}$ の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数 (pK_a) が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 R^{13} は水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^{14} 及び R^{15} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{16} は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{17} はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。 h は $[L^1 - R^{13}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で 1 ～ 3 の整数、 a は 1 以上の整数、 $b = (h \times a)$ である。 M^2 は、周期律表第 1 ～ 3、11 ～ 13、17 族元素を含むものであり、 M^3 は、周期律表第 7 ～ 12 族元素を示す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 N -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 N 、 N -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 p -ブロモ- N 、 N -ジメチルアニリン、 p -ニトロ- N 、 N -ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

R^{13} の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができ、 R^{14} 、 R^{15} の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。 R^{16} の具体例としては、フェニル基、 p -トリル基、 p -メトキシフェニル基などを挙げることができ、 R^{17} の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。また、 M^2 の具体例としては、 Li 、 Na 、 K 、 Ag 、 Cu 、 Br 、 I 、 I_3 などを挙げることができ、 M^3 の具体例としては、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Zn などを挙げることができる。

また、 $[Z^1]^-$ 、すなわち $[M^1 G^1 G^2 \cdots G^r]$ において、 M^1 の具体例としては B 、 Al 、 Si 、 P 、 As 、 Sb など、好ましくは B 及び Al が挙げられる。また、 G^1 、 $G^2 \sim G^r$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリーロキシ基として

メトキシ基, エトキシ基, *n*-ブトキシ基, フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基, エチル基, *n*-プロピル基, イソプロピル基, *n*-ブチル基, イソブチル基, *n*-オクチル基, *n*-エイコシル基, フェニル基, *p*-トリル基, ベンジル基, 4-*t*-ブチルフェニル基, 3, 5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素, ヘテロ原子含有炭化水素基として

-フルオロフェニル基, 3, 5-ジフルオロフェニル基, ペンタクロロフェニル基, 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基, ペンタフルオロフェニル基, 3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基, ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基, トリメチルゲルミル基, ジフェニルアルシン基, ジシクロヘキシルアンチモン基, ジフェニル硼素などが挙げられる。

また、非配位性のアニオンすなわち pK_a が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン $(CF_3SO_3)^-$, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン, ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド, 過塩素酸アニオン $(ClO_4)^-$, トリフルオロ酢酸アニオン $(CF_3CO_2)^-$, ヘキサフルオロアンチモンアニオン $(SbF_6)^-$, フルオロスルホン酸アニオン $(FSO_3)^-$, クロロスルホン酸アニオン $(ClSO_3)^-$, フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン $(FSO_3/SbF_5)^-$, フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素 $(FSO_3/AsF_5)^-$, トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン $(CF_3SO_3/SbF_5)^-$

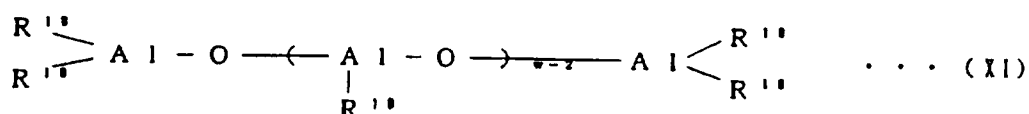
などを挙げる事ができる。

このような前記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち (B-1) 成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリ-*n*-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸

メチルピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（2-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（2-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（4-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム，テトラキス〔ビス（3，5-ジトリフルオロメチル）フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム，テトラフェニル硼酸フェロセニウム，テトラフェニル硼酸銀，テトラフェニル硼酸トリチル，テトラフェニル硼酸テトラフェニルポリフィリンマンガン，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（1，1'-ジメチルフェロセニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポリフィリンマンガン，テトラフルオロ硼酸銀，ヘキサフルオロ燐酸銀，ヘキサフルオロ砒素酸銀，過塩素酸銀，トリフルオロ酢酸銀，トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。

この（B-1）成分である、該（A）成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、（B-2）成分のアルミノキサンとしては、一般式（XI）



(式中、 R^{1a} は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 w は平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。なお、各 R^{1a} は同じでも異なってもよい。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (XII)



(式中、 R^{1a} 及び w は前記一般式 (XI) におけるものと同じである。)

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。

。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

(B-3) 成分のルイス酸については特に制限はなく、有機化合物でも固体状無機化合物でもよい。有機化合物としては、硼素化合物やアルミニウム化合物などが、無機化合物としてはマグネシウム化合物、アルミニウム化合物などが効率的に活性点を形成できる点から好ましく用いられる。該アルミニウム化合物としては例えばビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムメチル、(1, 1-ビ-2-ナフトキシ)アルミニウムメチルなどが、マグネシウム化合物としては例えば塩化マグネシウム、ジエトキシマグネシウムなどが、アルミニウム化合物としては酸化アルミニウム、塩化アルミニウムなどが、硼素化合物としては例えばトリフェニル硼素、トリス(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕硼素、トリス〔(4-フルオロメチル)フェニル〕硼素、トリメチル硼素、トリエチル硼素、トリ-*n*-ブチル硼素、トリス(フルオロメチル)硼素、トリス(ペンタフルオロエチル)硼素、トリス(ノナフルオロブチル)硼素、トリス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)硼素、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)硼素、トリス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル)フルオロ硼素、ジフェニルフルオロ硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル)クロロ硼素、ジメチルフルオロ硼素、ジエチルフルオロ硼素、ジ-*n*-ブチルフルオロ硼素、ペンタフルオロフェニルジフルオロ硼素、フェニルジフルオロ硼素、ペンタフルオロフ

ェニルジクロロ硼素、メチルジフルオロ硼素、エチルジフルオロ硼素、*n*-ブチルジフルオロ硼素などが挙げられる。

これらのルイス酸は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の重合用触媒における（Ａ）触媒成分と（Ｂ）触媒成分との使用割合は、（Ｂ）触媒成分として（Ｂ－１）化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは１０：１～１：１００、より好ましくは２：１～１：１０の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また（Ｂ－２）化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは１：１～１：１０００００、より好ましくは１：１０～１：１００００の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。

前記（Ａ）触媒成分と（Ｂ－３）触媒成分との使用割合は、モル比で、好ましくは１０：１～１：２０００、より好ましくは５：１～１：１０００、さらに好ましくは２：１～１：５００の範囲が望ましく、この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、触媒成分（Ｂ）としては（Ｂ－１）、（Ｂ－２）、（Ｂ－３）などを単独または二種以上組み合わせて用いることもできる。

本発明の重合用触媒は、前記の（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。

ここで、（Ｃ）成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式（XIII）



(式中、 R^{10} は炭素数1～10のアルキル基、 Q は水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 v は1～3の整数である)

で示される化合物が用いられる。

前記一般式(XIII)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

前記(A)触媒成分と(C)触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1:1～1:10000、より好ましくは1:5～1:2000、さらに好ましくは1:10ないし1:1000の範囲が望ましい。該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多い場合、特に上記範囲を逸脱する時は有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、また少ない場合は十分な触媒活性が得られず、好ましくない場合がある。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも

用いることができるが、特にモルホロジー制御の点から無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 または Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

一方、上記以外の担体として、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などのマグネシウム化合物などで代表される一般式 $\text{MgR}^{20}_x\text{X}^2_y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 R^{20} は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 X^2 はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 x は0～2、 y は0～2であり、かつ $x+y=2$ である。各 R^{20} 及び各 X^2 はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。

また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。

本発明において用いられる担体としては、 MgCl_2 、 $\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1～300 μm 、好ましくは10～200 μm 、より好ましくは20～100 μm である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し高密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

また、担体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である。

比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えば BET 法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる (J. Am. Chem. Soc., 第 60 巻, 第 309 ページ (1983 年) 参照)。

さらに、上記担体は、通常 $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A) 触媒成分及び (B) 触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは (A) 触媒成分及び (B) 触媒成分の両方を担持させるのが、モルホロジー制御、気相重合などプロセスへの適用性などの点から望ましい。

該担体に、(A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば① (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、② 担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と混合する方法、③ 担体と (A) 成分又は (B) 成分あるいはその両方と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④ (A) 成分又は (B) 成分を担体に担持させた

のち、(B)成分又は(A)成分と混合する方法、⑤(A)成分と(B)成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥(A)成分と(B)成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。

なお、上記④、⑤及び⑥の反応において、(C)成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよく、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記(C)成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィンを常圧 $\sim 20\text{ kg/cm}^2$ 加えて、 $-20\sim 200^\circ\text{C}$ で1分 \sim 2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

本発明においては、前記化合物(B-1)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:5\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:500$ とするのが望ましく、(B-2)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:0.5\sim 1:1000$ 、より好ましくは $1:1\sim 1:50$ とするのが望ましく、(B-3)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:5\sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10\sim 1:500$ とするのが望ましい。触媒成分(B)として二種以上を混合して用いる場合は、各(B)成分と担体との使用割合が重量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(A)成分と担体との使用割合は、重量比で、好まし

くは1 : 5 ~ 1 : 1 0 0 0 0、より好ましくは1 : 1 0 ~ 1 : 5 0 0 とするのが望ましい。

該 (B) 成分 [(B-1) 成分, (B-2) 成分又は (B-3) 成分] と担体との使用割合、又は (A) 成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $200 \mu\text{m}$ を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であると活性が低下することがあり、 $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると重合体の高密度が低下することがある。また、本発明の触媒において、担体 100 g 中の遷移金属量は、通常 $0.05 \sim 10 \text{ g}$ 、特に $0.1 \sim 2 \text{ g}$ であることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

このように担体に担持することによって工業的に有利な高い高密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

本発明のオレフィン重合用触媒は、特に共重合性に優れており、線状低密度ポリエチレンの製造に好適に用いられる。また、(A) 触媒成分の遷移金属化合物を適当に選択することにより、アイソタクチックポリプロピレンあるいはアタクチックポリプロピレンなどの製造にも好適に用いられる。

本発明のオレフィン系重合体の製造方法によると、上述した重合用触媒を用いて、オレフィン類の単独重合、又はオレフィン類と他のオレフィン類及び／又は他の単量体との共重合（つまり、異種の

オレフィン類相互との共重合、オレフィン類と他の単量体との共重合、あるいは異種のオレフィン類相互と他の単量体との共重合)を好適に行うことができる。

該オレフィン類については特に制限はないが、炭素数 2 ~ 20 の α -オレフィンが好ましい。この α -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、スチレン、p-メチルスチレン、イソプロピルスチレン、t-ブチルスチレンなどを挙げることができる。また、上述した他のオレフィン類についても、上記オレフィン類の中から適宜選定すればよい。

本発明においては、上記オレフィン類は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。二種以上のオレフィンの共重合を行う場合、上記オレフィン類を任意に組み合わせることができる。その際の使用割合は、例えばプロピレンとエチレン、又はエチレンと炭素数 3 ~ 10 の α -オレフィンとを共重合させる場合、プロピレンとエチレン、又はエチレンと炭素数 3 ~ 10 の α -オレフィンとの共重合比率(モル比)は、通常 99.9 : 0.1 ~ 0.1 : 99.9、好ましくは 99.5 : 0.5 ~ 75.0 : 25.0 の範囲で選ばれる。

また、本発明においては、上記オレフィン類と他の単量体とを共重合させてもよく、この際用いられる他の単量体としては、例えばブタジエン；イソプレン；1, 5-ヘキサジエンなどの鎖状ジオレフィン類、ノルボルネン；1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；2-ノルボルネンなどの環状オレフィン類、ノルボルナジエン、5-エチリデ

ンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ジオレフィン類、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和エステル類、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトンなどのラクトン類、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタムなどのラクタム類、エポキシプロパン；1，2-エポキシブタンなどのエポキシド類などを挙げることができる。

なお、本発明の重合触媒は、前記オレフィン類の重合に用いられるだけでなく、オレフィン類以外の重合にも用いることができる。

本発明において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が生産性、プロセスの工程が少ないなどの点から好ましい。

重合条件については、重合温度は通常 $-100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 130^{\circ}\text{C}$ である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記(A)成分(モル比)が好ましくは $1 \sim 10^8$ 、特に $100 \sim 10^5$ となることが好ましい。さらに、重合時間は通常5分～10時間、反応圧力は好ましくは常圧 $\sim 200 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、特に好ましくは常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ である。

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホ

ルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、 α -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

このようにして得られる重合体の分子量は特に制限されるものではないが、極限粘度 $[\eta]$ （135℃デカリン中で測定）は、0.1デシリットル/g以上が好ましく、特に0.2デシリットル/g以上が好ましい。極限粘度が0.1デシリットル/g未満の場合は十分な力学物性が得られず実用的でない。

本発明においては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

また、予備重合温度は、通常-20～200℃、好ましくは-10～130℃、より好ましくは0～80℃である。予備重合においては、溶媒として、不活性炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$ （135℃デカリン中で測定）が0.2デシリットル/g以上、特に0.5デシ

リットル／g 以上、触媒中の遷移金属成分 1 ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が 1 ～ 1 0 0 0 0 g、特に 1 0 ～ 1 0 0 0 g となるように条件を調整することが望ましい。

このようにして、均一組成で狭い分子量分布を有する本発明のオレフィン系重合体が効率よく得られる。

また、従来の架橋型メタロセン系触媒では、分子量調節剤としての水素を添加すると、その添加量の増加に従い触媒活性は低下する傾向にあるが、本発明の触媒では、水素の添加量の増加に従い、逆に触媒活性は大きく向上する。したがって、本発明において、得られるオレフィン系重合体の分子量の調整は、重合時に系に水素を添加することにより、容易に行うことができる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

(1) エチル(2-インデニル)アセテートの製造

窒素気流下、水素化ナトリウム 3.3 g (0.14 モル) をテトラヒドロフラン 300 ミリリットルに懸濁させ、10℃に冷却した。この懸濁液に、エチルジエチルホスホノアセテート 28.3 g (0.11 モル) のテトラヒドロフラン溶液 200 ミリリットルを 1 時間で滴下した。滴下終了後、30 分間室温で攪拌し、水冷したのち、これに 2-インダノン 16.33 g (0.12 モル) のテトラヒドロフラン溶液 75 ミリリットルを 1 時間で滴下した。滴下後、30 分間室温で攪拌したのち、水により加水分解し、次いでジエチルエーテル 500 ミリリットルにより抽出を行い、有機層分離後、減圧下に溶媒を留去した。残渣を減圧蒸留することにより、薄黄色オイルとして、エチル(2-インデニル)アセテートを単離した。収量 11.06

g, 収率 49.5%であった。

このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.23 (t, 3H), 3.40 (s, 2H), 3.45 (s, 2H), 4.16 (q, 2H), 6.65 (s, 1H), 6.94~7.50 (m, 4H)

(2) 2-(2-インデニル)-エタノールの製造

窒素気流下、水素化リチウムアルミニウム 2.2 g (58.49 ミリモル) をジエチルエーテル 100 ミリリットルに懸濁させた。この懸濁液に、上記 (1) で得られたエチル (2-インデニル) アセテート 11 g (59.06 ミリモル) のジエチルエーテル溶液 50 ミリリットルを 1 時間で滴下した。滴下後、30 分間室温で攪拌したのち、氷冷し、水 50 ミリリットルを徐々に加え、さらに希塩酸を加え、不溶物を溶解した。有機層を分離し、減圧下に溶媒を留去して、2-(2-インデニル)-エタノールを白色固体として得た。収量 7.89 g であった。

このものは、これ以上精製することなく、次の反応に用いた。このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 1.56 (s, 1H), 2.76 (t, 2H), 3.37 (s, 2H), 3.83 (t, 2H), 6.62 (s, 1H), 6.95~7.62 (m, 4H)

(3) 1-ブロモ-2-(2-インデニル)エタンの製造

窒素気流下、上記 (2) で得られた 2-(2-インデニル)-エタノール 4.61 g (28.77 ミリモル) をジクロロメタン 65 ミリリットルに溶解した。この溶液にトリフェニルホスフィン 7.66 g (29.20 ミリモル) を加えたのち、N-ブロモコハク酸イミド 5.19 g (29.16 ミリモル) を徐々に加えた。N-ブロモコハク酸

イミドの添加終了後、室温で30分間攪拌したのち、これに水を加え攪拌し、次いで有機層を分離して、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下に溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラム（展開溶媒ヘキサン）で精製し、1-ブロモ-2-(2-インデニル)エタンを無色オイルとして得た。収量5.07g, 収率80.85%であった。

このものの¹H-NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

¹H-NMR (CDCl₃) : 3.02 (t, 2H), 3.32 (s, 2H), 3.52 (t, 2H), 6.60 (s, 1H), 6.93~7.53 (m, 4H)

(4) (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(インデン)の製造

窒素気流下、テトラヒドロフラン50ミリリットルに、ジイソプロピルアミン6.87ミリリットル(52.41ミリモル)を加え、-78℃に冷却した。この溶液に、n-ブチルリチウム1.64モル/リットル濃度のヘキサン溶液31.96ミリリットル(n-ブチルリチウム: 52.41ミリモル)を10分間で滴下した。滴下終了後、反応混合物を0℃まで自然昇温させることにより、LDA(リチウムジイソプロピルアミド)溶液を調製した。

次に、窒素気流下、テトラヒドロフラン500ミリリットルに上記(3)で得られた1-ブロモ-2-(2-インデニル)エタン11.69g(52.39ミリモル)を加え、攪拌溶解させたのち、-78℃に冷却した。次いで、この溶液に、先に調製したLDA溶液を-78℃に冷却して、30分間かけて滴下した。LDA溶液の滴下終了後、そのまま室温まで自然昇温させたのち、12時間攪拌を行った。この反応混合物に水500ミリリットルを加え、有機層を洗

浄したのち、無水硫酸マグネシウムを加えて有機層を乾燥した。硫酸マグネシウムをろ別後、減圧下溶媒を留去したところ、白色固体として、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデン)の粗生成物5.95 gを得た。この粗生成物をFD-MS (フィールドディソープション-マススペクトル) 法により分析したところ、目的物である(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデン)(2量体)を確認した。この粗生成物を0.2 Torr, 150℃で昇華精製することにより、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデン)1.87 gを得た。収率25.1%であった。

このものの構造は、FD-MS及び¹H-NMRより確認を行った。なお、FD-MSの測定は加速電圧8 kVで行った。

¹H-NMR (CDCl₃) : 3.02 (s, 8H), 3.29 (s, 4H), 7.0~7.5 (m, 8H)

FD-MS : M⁺ = 284

(5) (1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデン)のジリチウム塩の製造

窒素気流下、上記(4)で得られた(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデン)1.87 g (6.58ミリモル)にジエチルエーテル100ミリリットルを加え、攪拌し、-78℃まで冷却した。これに、n-ブチルリチウム1.64モル/リットル濃度のヘキサン溶液8.02ミリリットル(n-ブチルリチウム: 13.15ミリモル)を30分間で滴下した。この反応混合物を室温まで自然昇温させたのち、室温で12時間攪拌し、次いでこの反応混合物を減圧下で処理して溶媒を留去させたのち、残渣をヘキサン50ミリリットルで2回洗浄した。減圧下で乾燥することにより、

(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデン)のジリチウム塩を淡黄色の粉末として得た。このものの¹H-NMRを求めたところ、次の結果が得られた、このものはジエチルエーテル付加物であり、次の反応に使用した。収量1.63g, 収率69.3%であった。

¹H-NMR (THF-d₆) : 3.22 (8H), 5.38 (s, 2H), 5.95~6.35 (m, 4H), 6.70~7.20 (m, 4H)

なお、THFはテトラヒドロフランを意味する。

(6) (1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドの製造

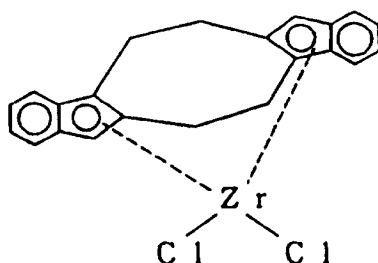
窒素気流下、上記(5)で得られた(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデン)のジリチウム塩1.63g (4.56ミリモル)をトルエン50ミリリットルに懸濁させたのち、-78℃に冷却した。一方、窒素気流下、四塩化ジルコニウム1.06g (4.56ミリモル)をトルエン100ミリリットルに懸濁させたのち、-78℃に冷却した。この四塩化ジルコニウムトルエン懸濁液に、先に調製した(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデン)ジリチウム塩のトルエン懸濁液を30分間で滴下した。この反応混合物を室温まで自然昇温させ、室温で12時間攪拌したのち、トルエン上澄みをろ別後、残渣をジクロロメタン50ミリリットルで2回抽出した。

減圧下に溶媒を留去したのち、残渣をジクロロメタン/ヘキサンで再結晶することにより、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド0.25gを得た。収率12.3%であった。

このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 3.62 (8H), 6.53 (s, 2H), 6.90~7.60 (m, 8H)

この遷移化合物の構造を次に示す。



実施例 2

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、窒素気流下、室温にてトルエン 400 ミリリットル及びメチルアルミノキサラン 2 ミリモルを仕込んだ。この混合物を 50 °C まで昇温させたのち、実施例 1-(6) で得られた (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド 2 マイクロモルを加え、プロピレンで圧力を 7 kg/cm² まで上げた状態で 1 時間重合を行った。重合終了後、反応物をメタノールに投入し、得られたポリマーをろ別したのち、メタノールで洗浄した。洗浄後、加熱減圧下で乾燥を行い、ポリプロピレン 11.33 g を得た。

このポリプロピレンのペンタッドメソ分率 [mmmm] は 85.5 %、融点 [T_m] は 135.7 °C、極限粘度 [η] は 0.59 デシリットル/g、重量平均分子量 M_w は 32,600、分子量分布 M_w/M_n (重量平均分子量/数平均分子量) は 2.11 であった。

なお、ペンタッドメソ分率 [mmmm] は、ポリマーの $^{13}\text{C-NMR}$ のうち、19~22 ppm の間に現れる 9 つのシグナルの総面

積のうち、ペンタッドメソに帰属される 21.8 ppm のシグナルの占める面積の割合として測定した。

また、融点は、

装置：パーキンエルマー社製 7 シリーズの DSC

昇温速度：10℃/分

温度範囲：-50℃～150℃

の条件で測定し、極限粘度〔 η 〕は 135℃、デカリン中で測定した。

さらに、分子量及び分子量分布は、

装置：ウォーターズ ALC/GPC 150C

カラム：東ソー製、TSK HM + GMH 6 × 2

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン

温度：135℃

流量：1ミリリットル/分

の条件にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、ポリスチレン換算で測定した。

実施例 3

加熱減圧乾燥した 1 リットル オートクレーブに窒素雰囲気下、室温にてトルエン 380 ミリリットル、1-オクテン 20 ミリリットル及びトリイソブチルアルミニウム 1 ミリモルを入れ攪拌しながら溶液の温度を 60℃にしたのち、60℃で実施例 1-(6) で得られた (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド 0.5 マイクロモル及びテトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸 N, N'-ジメチルアニリニウム 2 マイクロモルを入れ 80℃に昇温した。80℃でエチレンを 8 気圧に保ちながら連続的に導入して 10 分間重合を行った。反応終

了後、反応生成物をメタノール-塩酸溶液中に投入し、充分攪拌したのちろ取し、さらにメタノールで充分洗浄後、乾燥してポリマー 53.6 g を得た。

このポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は 2.12 デシリットル/g、融点は 110.3 °C、1-オクテン単位含有量は 2.7 モル%、融解エネルギー (ΔH) は 121.0 J/g であった。また、触媒活性は 1175 kg/g · Zr · hr であった。

実施例 4

実施例 3 において、トリイソブチルアルミニウム 1 ミリモルの代わりにメチルアルミノキサン 1 ミリモルを用い、かつテトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸 N, N'-ジメチルアニリニウムを用いなかったこと以外は実施例 3 と同様にして実施した。

その結果、ポリマーの収量は 40.8 g、極限粘度 $[\eta]$ は 1.09 デシリットル/g、融点は 106.1 °C、1-オクテン単位含有量は 3.5 モル%、融解エネルギー (ΔH) は 92.5 J/g であった。また、触媒活性は 895 kg/g · Zr · hr であった。

実施例 5

(1) (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチルインデン)の製造

窒素気流下、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン)-ビス(インデン) 1.12 g (3.94 ミリモル) を脱水エーテル 50 ミリリットルに溶かした。-78 °C に冷却し、n-ブチルリチウム 1.57 モル/リットル濃度のヘキサン溶液 5.01 ミリリットル (n-ブチルリチウム: 7.87 ミリモル) を、30 分かけて滴下した後、室温まで温度を上げ 8 時間攪拌した。エーテル溶媒を減圧留去し、残渣をヘキサン洗浄することにより、ジリチウム塩をエーテル付

加物として、1.12 g (3.02 ミリモル)を得た。このジリチウム塩を脱水テトラヒドロフラン50ミリリットルに溶かし、 -78°C に冷却した。この溶液へ、ヨウ化メチル0.42ミリリットル(6.74ミリモル)を含むテトラヒドロフラン溶液10ミリリットルを20分で滴下した後、室温まで上昇させたのち、8時間攪拌を行った。減圧下溶媒を留去した後、残査を酢酸エチルで抽出した。この抽出溶液を水洗し、有機層を、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ別しろ液を減圧乾固することにより、目的物である(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチルインデン)を0.87g(2.78ミリモル)を収率70.5%で得た。このものは五員環部分の二重結合の異性体混合物として存在した。

このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ , ppm): 0.7~1.7 (メチル基), 2.5~3.4 (五員環上プロトン), 6.8~7.5 (ベンゼン環プロトン)

(2) (1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチルインデン)のジリチウム塩の製造

窒素気流下、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチルインデン)0.87 g (2.78ミリモル)をエーテル35ミリモルに溶かし -78°C に冷却した。この溶液へ、*n*-ブチルリチウム1.57モル/リットル濃度のヘキサン溶液3.7ミリリットル(*n*-ブチルリチウム: 5.81ミリモル)を、30分かけて滴下した後、室温まで昇温し8時間攪拌した。減圧下に溶媒を留去した後、残査をヘキサン洗浄することにより、ジリチウム塩をエーテル付加物として、1.03 g (2.58ミリモル)を収率92.8%で得た。

このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (THF-d₈) (δ , ppm): 2.20 (s, 6H), 3.25 (s, 8H), 6.0~7.4 (8H)

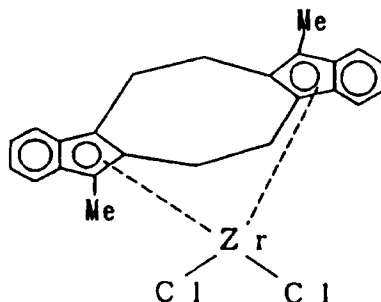
(3) (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリドの製造

(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-メチルインデン) ジリチウム塩のエーテル付加体 1.03 g (2.58 ミリモル) をトルエン 25 ミリリットルに懸濁させ、-78℃に冷却した。これに、四塩化ジルコニウム 0.60 g (2.58 ミリモル) のトルエン (20 ミリリットル) 懸濁液を、20 分かけて加え、室温まで昇温し 8 時間攪拌した後、トルエン上澄みをろ別した。残査をジクロロメタン 50 ミリリットルで 2 回抽出した。減圧下に溶媒を留去したのち、残査をジクロロメタン/ヘキサンで再結晶することにより、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド 0.21 g を収率 17.3% で得た。

このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): 2.48 (6H, s), 3.33~3.85 (8H), 6.9~7.6 (8H)

この遷移金属化合物の構造を次に示す。



実施例 6

実施例 2 において、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリドの代わりに、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを用いたこと以外は実施例 2 と同様にして重合を実施した。得られたポリプロピレンの収量は 39.15 g であった。このポリプロピレンのペンタッドメソ分率は 58.6%, 融点 [T_m] は 97 °C, 極限粘度 [η] は 0.75 デシリットル/g、重量平均分子量 M_w は 45,900, 分子量分布 M_w/M_n (重量平均分子量/数平均分子量) は 1.86 であった。

実施例 7

(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデニル) チタンジクロリドの製造

(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデニル) 1.20 g (4.22 ミリモル) にエーテル 80 ミリリットルを加え攪拌し、-78 °C にまで冷却した。これに、n-ブチルリチウム 1.64 モル/リットル濃度のヘキサン溶液 5.80 ミリリットル (n-ブチルリチウム: 9.28 ミリモル) を、30 分で滴下した。この反応混合物を室温まで自然昇温させた後室温で 12 時間攪拌した。生成した白色沈殿を沈降させた後、上澄みをろ別し、残査をヘキサン 50 ミリリットルで 2 回洗浄した。減圧下、乾燥することにより、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデニル) のジリチウム塩を薄黄色の粉末として得た。収量 1.22 g, 収率 78 % であった。

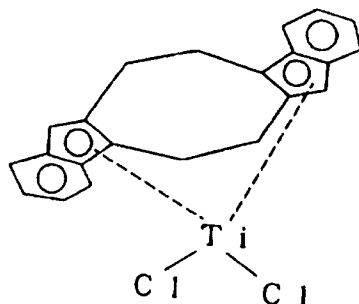
このリチウム塩 1.22 g (3.30 ミリモル) をテトラヒドロフラン (THF) 50 ミリリットルに懸濁させ、-78 °C に冷却した。

一方、窒素気流下、 $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ の 1.22 (3.30 ミリモル) をテトラヒドロフラン 50 ミリリットルに懸濁させた後 -78°C に冷却した。この $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ のテトラヒドロフラン懸濁液に、先に調製した (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(インデン) のジリチウム塩のテトラヒドロフラン懸濁液を 30 分で滴下した。この反応混合物を室温まで自然昇温させ、室温で 12 時間攪拌した。反応混合液に塩化銀 0.94 g (6.55 ミリモル) を加え室温で 2 時間攪拌した。反応液をろ過し、溶媒を減圧下留去した後、残査をジクロロメタン 50 ミリリットルで 2 回抽出し、減圧下溶媒を留去した。残査をジクロロメタン/ヘキサンで再結晶し、目的物である (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス(インデニル) チタンジクロリドを緑色固体として得た。収量 0.28 g, 収率 21.2% であった。

このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.68 (m, 8H), 6.90 (s, 2H), 7.0~7.6 (m, 8H)

この遷移金属化合物の構造を次に示す。



実施例 8

(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリドの製造

(1) 1, 4-ビス(フェニルスルフォニル)ブタンの合成

三口フラスコにベンゼンスルフィン酸ナトリウム(75.0 g, 457ミリモル)、臭化テトラブチルアンモニウム(18.1 g)、ベンゼン(30ミリリットル)、水(40ミリリットル)を加え、室温で1.4ジブロモブタン(22.5ミリリットル, 188ミリモル)を加えた。85℃で8時間加熱後、室温にもどし酢酸エチル(300ミリリットル)を加えた。有機層を分離し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後エバポレーターで減圧濃縮した。得られた固体をメタノールで再結晶を行い目的物を得た。収量40.3 g, 収率63.0%であった。

このものの¹H-NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

¹H-NMR(CDC1₃) : 1.79~1.82 (m, 4H), 3.05 (br t, J = 6.6Hz, 4H), 7.52~7.83 (m, 10H)

(2) 1, 2-ビス(2-インデニル)エタンの合成

上記(1)で得られた1, 4-ビス(フェニルスルフォニル)ブタン(16.9 g, 50.0ミリモル)をテトラヒドロフラン(500ミリリットル)に溶かした。0℃に冷却後、n-ブチルリチウムの1.6モル/リットル濃度のヘキサン溶液128ミリリットル(n-ブチルリチウム: 205ミリモル)を加えた。1時間後激しく攪拌している中にo-キシレンジクロリド(17.9 g, 102ミリモル)のテトラヒドロフラン溶液(500ミリリットル)を加えた。室温で2時間攪拌した。-78℃に冷却しn-ブチルリチウムの1.6モル/リットル濃度のヘキサン溶液(256ミリリットル)とジイソプロピルアミン(57.7ミリリットル)より調製したリチウムジイソプロピルアミドのテトラヒドロフラン溶液(250ミリリットル)をゆっくり加えた。30分後、0℃で5%塩酸(200ミリリ

ットル)を加えた。酢酸エチルで抽出し、分離した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧濃縮後、ヘキサンを用いたソックスレー抽出を行い目的物を得た。収量2.0 g, 収率15%であった。

このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : 2.82 (s, 4H), 3.36 (s, 4H), 6.57 (s, 2H), 7.11~7.28 (m, 8H) (3) (1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) ビス(インデン)

の合成

上記(2)で得られた1, 2-ビス(2-インデニル)エタン(2.0 g, 7.8ミリモル)をテトラヒドロフラン(120ミリリットル)に溶かした。0℃に冷却後、n-ブチルリチウムの1.6モル/リットル濃度のヘキサン溶液11.6ミリリットル(n-ブチルリチウム:18.6ミリモル)を加えた。30分後、HMPA(3.4ミリリットル, 15.6ミリモル)を加え、-78℃に冷却し、ジプロモエタン(0.76ミリリットル, 7.7ミリモル)を加えた。室温3時間攪拌後、水を加えた。有機層を分離後、エバポレーターで減圧濃縮し、得られた固体をヘキサン/塩化メチレン(3/1)を用いて再結晶を行い、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) ビス(インデン)を得た。収量1.0 g, 収率45%であった。

このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) 2.97 (s, 4H), 3.05 (s, 4H), 3.27 (s, 4H), 7.0-7.4 (m, 8H)

(4) (1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチレン) ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリドの合成

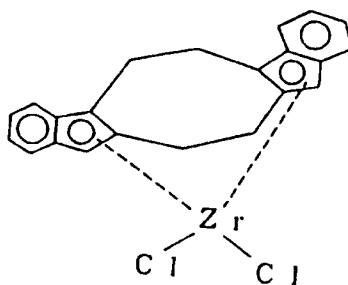
上記(3)で得られた(1, 1'-エチレン) (2, 2'-エチ

レン)ビス(インデン)(1.0 g, 3.5 ミリモル)をエーテル(80 ミリリットル)に溶かし、 -78°C に冷却後、*n*-ブチルリチウムの1.6 モル/リットル濃度のヘキサン溶液4.8 ミリリットル(*n*-ブチルリチウム:7.7 ミリモル)を加えた。室温で一晩攪拌した。エーテルを減圧下留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄し、(1, 1'-エチレン)(2, 2'-エチレン)ビス(インデン)のジリチウム塩(1.15 g)を得た。このリチウム塩をトルエン(30 ミリリットル)に溶かし、 -78°C 中、四塩化ジルコン(0.72 g, 3.1 ミリモル)のトルエン懸濁液(50 ミリリットル)にゆっくり加え、室温で一晩攪拌した。反応液をろ過し、ろ液を減圧濃縮した。得られた固体をヘキサン/トルエンで再結晶し、(1, 1'-エチレン)(2, 2'-エチレン)ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドを得た。収量0.60 g, 収率38%であった。

このものの $^1\text{H-NMR}$ を求めたところ、次の結果が得られた。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : 3.50 (d, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 3.76 (d, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 6.49 (s, 2H, オレフィン性プロトン), 6.90~7.50 (m, 8H, ベンゼン環プロトン)

この遷移金属化合物の構造を次に示す。



実施例 9

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、窒素気流下、室温に

てトルエン 400 ミリリットル及びメチルアルミノキサン 5 ミリモルを仕込んだ。この混合物を 50℃まで昇温させたのち、実施例 1-(6) で得られた (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド 5 マイクロモルを加え、プロピレンで圧力を 7 kg/cm² まで上げた状態で 30 分重合を行った。重合終了後、反応物をメタノールに投入し、得られたポリマーをろ過したのち、メタノールで洗浄した。洗浄後、加熱減圧下で乾燥を行い、ポリプロピレン 24.7 g を得た。この場合の触媒活性は 108.4 kg/g-Zr·hr であった。

実施例 10

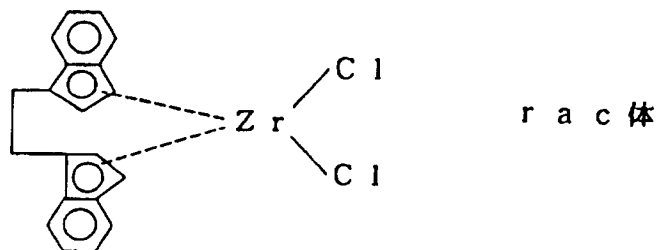
加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、窒素気流下、室温にてトルエン 400 ミリリットル及びメチルアルミノキサン 5 ミリモルを仕込んだ。この混合物を 50℃まで昇温させたのち、実施例 1-(6) で得られた (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド 5 マイクロモルを加え、水素で圧力を 2 kg/cm² まで上げ、次にプロピレンで圧力を 7 kg/cm² まで上げた状態で 30 分重合を行った。重合終了後、反応物をメタノールに投入し、得られたポリマーをろ過したのち、メタノールで洗浄した。洗浄後、加熱減圧下で乾燥を行い、ポリプロピレン 183.2 g を得た。この場合の触媒活性は 803.5 kg/g-Zr·hr であった。

比較例 1

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、窒素気流下、室温にてトルエン 400 ミリリットル及びメチルアルミノキサン 2 ミリモルを仕込んだ。この混合物を 50℃まで昇温させたのち、rac-エタンジイルビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド 5 マイク

ロモルを加え、次にプロピレンで圧力を $7 \text{ kg} / \text{cm}^2$ まで上げた状態で 30 分重合を行った。重合終了後、反応物をメタノールに投入し、得られたポリマーをろ過したのち、メタノールで洗浄した。洗浄後、加熱減圧下で乾燥を行い、ポリプロピレン 32.5 g を得た。この場合の触媒活性は $142.9 \text{ kg} / \text{g-Zr} \cdot \text{hr}$ であった。

この遷移金属化合物の構造を次に示す。



比較例 2

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、窒素気流下、室温にてトルエン 400 ミリリットル及びメチルアルミノキサン 2 ミリモルを仕込んだ。この混合物を 50°C まで昇温させたのち、rac-エタンジイルビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド 5 マイクロモルを加え、水素で圧力を $2 \text{ kg} / \text{cm}^2$ まで上げ、次にプロピレンで圧力を $7 \text{ kg} / \text{cm}^2$ まで上げた状態で 30 分重合を行った。重合終了後、反応物をメタノールに投入し、得られたポリマーをろ過したのち、メタノールで洗浄した。洗浄後、加熱減圧下で乾燥を行い、ポリプロピレン 17.6 g を得た。この場合の触媒活性は $77.4 \text{ kg} / \text{g-Zr} \cdot \text{hr}$ であった。

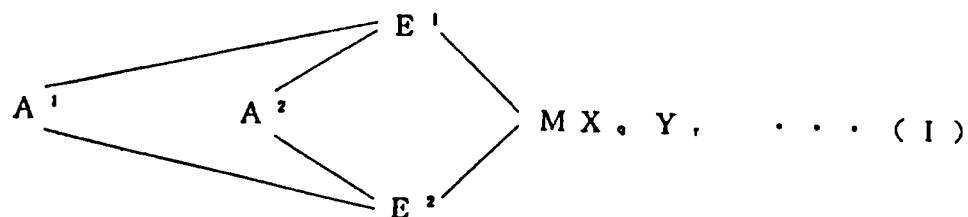
産業上の利用可能性

本発明の遷移金属化合物は二重架橋型の新規な化合物であって、オレフィン重合用触媒成分として有用である。また、本発明の二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体及び二重架橋型ビスインデ

架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体及び二重架橋型ビスインデニル誘導体は上記遷移金属化合物の配位子として好適に用いられる。さらに、本発明のオレフィン重合用触媒は、高活性及び優れた共重合性を有し、該触媒を用いることにより、組成が均一で狭い分子量分布を有するオレフィン系重合体が効率よく得られる。

請求の範囲

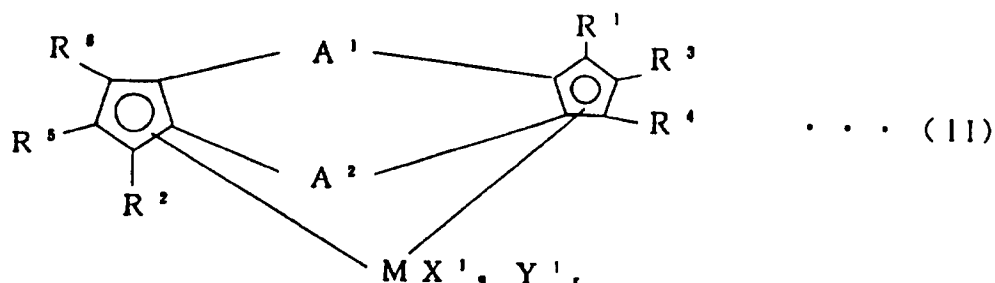
1. 一般式



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっているいてもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっているいてもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているいてもよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A¹及びA²はそれぞれ炭素数1以上の炭化水素基からなる架橋基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているいてもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。〕

で表される遷移金属化合物。

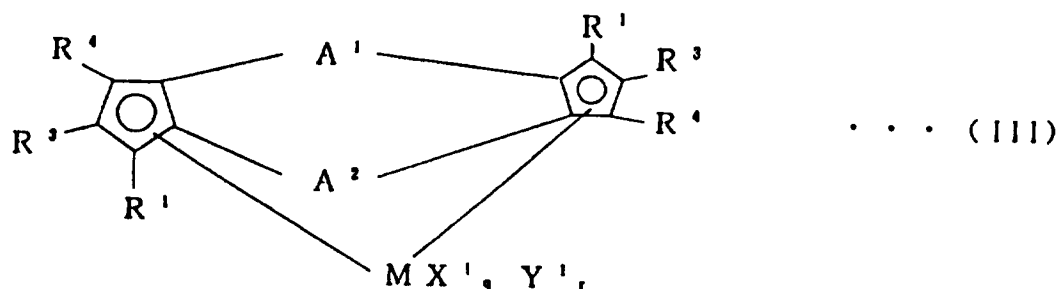
2. 一般式 (II)



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素、X¹はσ結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合、複数のX¹は同じでも異なっているいてもよく、他のX¹又はY¹と架橋しているてもよい。Y¹はルイス塩基を示し、Y¹が複数ある場合、複数のY¹は同じでも異なっているいてもよく、他のY¹又はX¹と架橋しているてもよく、A¹及びA²はそれぞれ炭素数1以上の炭化水素基からなる架橋基を示し、それらはたがいによりでも異なっているてもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。R¹～R⁶はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子ではない。R¹～R⁶はたがいによりでも異なっているてもよく、また隣接する基同士がたがいにより結合して環を形成しているてもよい。〕

で表される請求項1記載の遷移金属化合物。

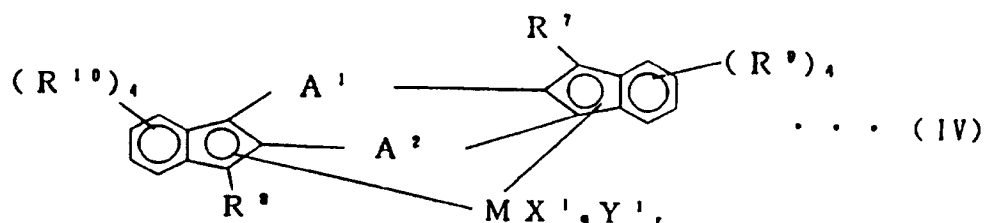
3. 一般式 (III)



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素、X¹はσ結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合、複数のX¹は同じでも異なってもよく、他のX¹又はY¹と架橋していてもよい。Y¹はルイス塩基を示し、Y¹が複数ある場合、複数のY¹は同じでも異なってもよく、他のY¹又はX¹と架橋していてもよく、A¹及びA²はそれぞれ炭素数1以上の炭化水素基から成る架橋基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。R¹、R³及びR⁴はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示し、その少なくとも1つは水素原子ではない。それらはたがいに同一でも異なってもよく、また隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。〕

で表される構造のものである請求項2記載の遷移金属化合物。

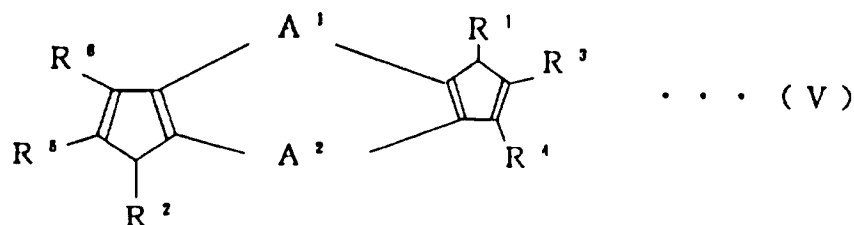
4. 一般式 (IV)



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素、X¹はσ結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合、複数のX¹は同じでも異なっているいてもよく、他のX¹又はY¹と架橋しているてもよい。Y¹はルイス塩基を示し、Y¹が複数ある場合、複数のY¹は同じでも異なっているいてもよく、他のY¹又はX¹と架橋しているてもよく、A¹及びA²はそれぞれ炭素数1以上の炭化水素基から成る架橋基を示し、それらはたがいによりでも異なっているてもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。R⁷～R¹⁰はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示し、それらはたがいによりでも異なっているてもよく、また隣接する基同士がたがいにより結合して環を形成しているてもよい。四つのR⁹は同一でも異なっているてもよく、四つのR¹⁰は同一でも異なっているてもよい。〕

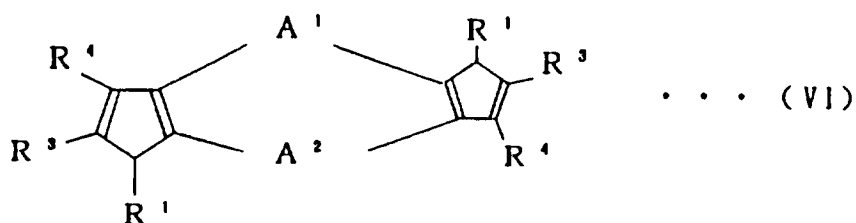
で表される請求項1記載の遷移金属化合物。

5. 一般式(V)



〔式中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ炭素数 1 以上の炭化水素基からなる架橋基を示し、それらはたがいに関しても異なっているてもよく、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子ではない。 $R^1 \sim R^6$ はたがいに関しても異なっているてもよく、また隣接する基同士がたがいに関しても結合して環を形成しているてもよい。〕で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体。

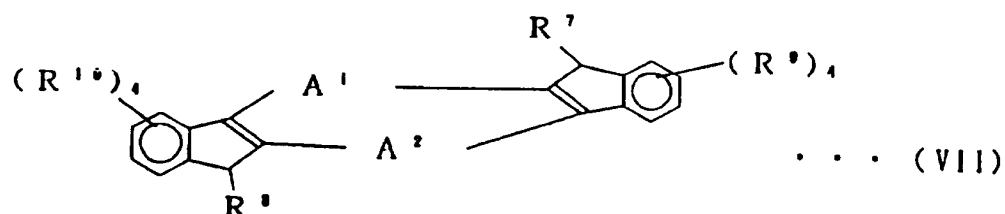
6. 一般式 (VI)



〔式中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ炭素数 1 以上の炭化水素基からなる架橋基を示し、それらはたがいに関しても異なっているてもよく、 R^1 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子ではない。 $R^1 \sim R^6$ はたがいに関しても異なっているてもよく、また隣接する基同士がたがいに関しても結合して環を形成しているてもよい。〕

で表される構造のものである請求項 5 記載の二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体。

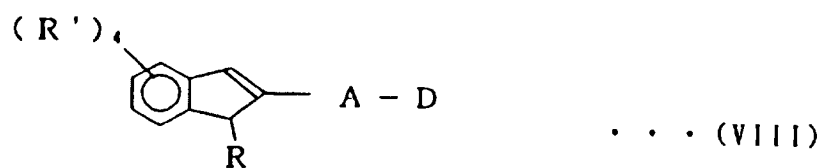
7. 一般式 (VII)



〔式中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ炭素数 1 以上の炭化水素基からなる架橋基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 $R^7 \sim R^{10}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、また隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。四つの R^9 は同一でも異なってもよく、四つの R^{10} は同一でも異なってもよい。〕

で表される二重架橋型ビスインデニル誘導体。

8. 一般式 (VIII)



〔式中、 R は R^7 又は R^8 、 R^1 は R^9 又は R^{10} であり、 R 及び R^1 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、また隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していて

もよく、四つの R' は同一でも異なってもよい。A は A¹ 又は A² で炭素数 1 以上の炭化水素基、D は脱離基を示す。]

で表される化合物に塩基を反応させ、カップリング反応させることを特徴とする一般式 (VII) で表される二重架橋型ビスインデニル誘導体の製造方法。

9. 請求項 1～4 のいずれかに記載の遷移金属化合物及び活性化助触媒を含有することを特徴とするオレフィン重合用触媒。

10. (A) 請求項 1～4 のいずれかに記載の遷移金属化合物、及び (B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物を含有することを特徴とするオレフィン重合用触媒。

11. (A) 請求項 1～4 のいずれかに記載の遷移金属化合物、(B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物、及び (C) 有機アルミニウム化合物を含有することを特徴とするオレフィン重合用触媒。

12. 請求項 9, 10 又は 11 記載の重合用触媒の存在下、オレフィン類を単独重合又はオレフィン類と他のオレフィン類及び／又は他の単量体とを共重合させることを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C07F17/00, C07F7/00, C07F7/28, C07C13/62, C07C1/28, C07C1/32, C08F4/642, C08F10/00, C07B61/00, B01J31/16
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C07F17/00, C07F7/00, C07F7/28, C07C13/62, C07C1/28, C07C1/32, C08F4/642, C08F10/00, C07B61/00, B01J31/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-206890, A (Hoechst AG.), July 26, 1994 (26. 07. 94) & EP, 545304, A1	1 - 12
A	JP, 6-122692, A (Hoechst AG.), May 6, 1994 (06. 05. 94) & EP, 574597, A1 & US, 5391790, A	1 - 12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 7, 1996 (07. 06. 96)

Date of mailing of the international search report

June 18, 1996 (18. 06. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/00858

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C07F17/00, C07F7/00, C07F7/28, C07C13/62,
C07C1/28, C07C1/32, C08F4/642, C08F10/00,
C07B61/00, B01J31/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C07F17/00, C07F7/00, C07F7/28, C07C13/62,
C07C1/28, C07C1/32, C08F4/642, C08F10/00,
C07B61/00, B01J31/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-206890, A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 26. 7月. 1994 (26. 07. 94) & EP, 545304, A1	1-12
A	JP, 6-122692, A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 6. 5月. 1 994 (06. 05. 94) & EP, 574597, A1 & US, 53917 90, A	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 06. 96

国際調査報告の発送日

18.06.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福井 悟

印

4H 9450

電話番号 03-3581-1101 内線 3443